

Martin Allemann

**Ein neues FT-ICR Spektrometer
mit Kryomagnet**

**Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Universität Bremen**

1982



Zusammenfassung

=====

Die Ionen-Cyclotron-Resonanz (ICR)-Spektroskopie hat sich unter den verschiedenen Methoden der Massenspektroskopie vor allem darum einen festen Platz sichern können, weil sie zur Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen in der Gasphase geeignet ist.

In dieser Arbeit wird ein neues Fourier-Transform (FT) - ICR - Spektrometer mit supraleitendem Magneten beschrieben.

Mit diesem Spektrometer konnte die Auflösung erhöht und der nutzbare Massenbereich vergrößert werden. Erstmals konnten Ionen mit einer ICR-Zelle während einiger Stunden gefangen werden ("Trapping", to trap = fangen).

Mit einer kubischen ICR-Zelle konnten Seitenbanden beobachtet werden. Die Frequenzen der auftretenden Seitenbanden sind mit Hilfe einer einfachen Theorie erklärbar. Für eine bestimmte Klasse von Zellen lässt sich das Seitenband bei höherer Frequenz zur Präzisionsmassenbestimmung verwenden. Die erwähnte theoretische Betrachtung gibt an, wie die Frequenz zu Massen-Umrechnung zu erfolgen hat und welche Zellen für diese Methode geeignet sind.

Dank der guten Trapping-Eigenschaften konnte ein Messverfahren entwickelt werden, welches eine drastische Steigerung der Empfindlichkeit bewirkt (SATI, Selective Accumulation of Trapped Ions).

Die Dissertation lag dem Promotionsausschuss Dr. Ing./Dr. rer. nat. der Universität Bremen vor. An dem Promotionsverfahren haben Herr Prof. Dr. K.P. Wanczek und Herr Prof. Dr. H. Hartmann als Gutachter mitgewirkt. Das Kolloquium fand am 15.12.82 statt.

Inhaltsverzeichnis

I. Einführung

I.1	Entwicklung der ICR - Technik	1
I.2	Ziel der Arbeit	3

II. Experimentelles

II.1	Beschreibung der Apparatur	4
II.1.1	Vakuum	4
II.1.2	Magnet	6
II.1.3	Elektronik	7
II.1.4	ICR-Zellen	13
II.2	Durchführung der Experimente	15

III. Ergebnisse, Diskussion

III.1	Auflösungstests	16
		21
III.2	Trappingeffekt	
III.2.1	Experimente, Resultate	21
III.2.2	Diskussion	25
III.3	Seitenbanden in ICR Spektren und deren Anwendung zur Präzisionsmassenbestimmung	27
III.3.1	Theorie	27
III.3.2	Resultate	34
III.3.3	Diskussion	38
III.4	Dynamikprobleme	42
III.4.1	Vergleich mit konventionellen MS	42
III.4.2	Vorversuche zur Bestimmung des erzielbaren Signal / Rausch Verhältnisses	42
III.4.3	Verbesserung des S/N für schwache Signale	44
III.4.4	Resultate	46
III.4.5	Diskussion	51

IV. Zusammenfassende Diskussion, Ausblick

IV.1	Zusammenfassende Diskussion	52
IV.2	Ausblick	54

I. EINFÜHRUNG

=====

I.1. Entwicklung der ICR - Technik

Die ICR Technik hat sich in den letzten Jahren einen festen Platz unter den physikalischen Messmethoden erobert und wird in einer Reihe von Publikationen ausführlich beschrieben [1, 2, 3, 4]. Anhand folgender wichtiger Experimente und Geräte soll kurz die Entwicklung der Methode bis zum Stand bei Aufnahme dieser Arbeit skizziert werden.

Die Idee, das Zyklotronprinzip zur Massentrennung zu verwenden, stammt von Sommer, Thomas und Hipple [5, 6]. Ihr Gerät, das "Omegatron" wurde zur m/q -Bestimmung für das Proton verwendet. Die Ionen wurden durch Elektronenstoss gebildet. Mit Hilfe eines HF-Feldes lassen sich Ionen massenselektiv auf einen Kollektor bringen.

Ein verbessertes Spektrometer wurde von Wobschall et. al. [7] konstruiert. Die Messzelle bestand aus zwei Sektionen, einer Quellen- und einer Analysatorsektion. Weitere Verbesserungen brachte die Verwendung einer Zelle mit drei Sektionen (Driftzelle) [8, 9]. In der ersten Sektion werden die Ionen durch Elektronenstoss gebildet. Sie gelangen dann dank der Driftbewegung in die Analysatorsektion. Die Ionen werden durch Resonanzabsorption massenselektiv nachgewiesen. Die dritte Sektion gestattet schliesslich die Messung des Totalionenstroms.

Ein solches Massenspektrometer wurde 1965 von Varian Ass. auf den Markt gebracht. Die Driftzelle hat aber einige charakteristische Mängel. So führt die kurze Aufenthaltsdauer der Ionen in der Analysatorregion prinzipiell zu breiten Linien, so dass keine hohe Auflösung erzielt werden kann.

Eine wesentliche Verbesserung brachte die Verwendung von "Trapping"-Zellen (to trap = fangen). Diese Entwicklung wird allgemein McIver [10] zugeschrieben. Tatsächlich existieren aber viel ältere Publikationen [11, 12], in denen Ionenfallen beschrieben werden, die nach dem genau gleichen Prinzip arbeiten, nur dass anstelle quaderförmiger Zellen solche mit hyperbolisch geformten Platten Verwendung fanden.

Erst die Trapping-Zelle ermöglichte gepulste Messverfahren. Die verschiedenen Abschnitte (Erzeugung, Nachweis und Neutralisierung der Ionen) eines Experiments sind dabei nicht mehr räumlich, sondern zeitlich voneinander getrennt. Durch die Verwendung der Trapping-Zelle war nun auch die Möglichkeit geschaffen, die von der NMR-Spektroskopie her bekannte Fourier-Transform Methode auf die ICR-Spektroskopie zu übertragen [13]. Das "Correlation"-Verfahren, welches ebenfalls von NMR-Messungen her bekannt war, wurde erstmals von McIver für ICR-Messungen gebraucht [14]. Es wird in der ICR-Technik "Rapid-Scan" genannt.

Comisarow hat gezeigt, dass die FTICR-Technik Massenspektren mit Auflösungen von einigen 10^5 liefern kann [15]. Es lassen sich auch Ionen mit hoher Masse ($m/q=1185$) messen [15], wobei dann allerdings die Auflösung als ungenügend bezeichnet werden muss ($m/\Delta m = 420$ bei $m/q = 866$).

I.2. Ziel der Arbeit

In einer ersten Phase soll ein ICR-Spektrometer mit supraleitendem Magneten aufgebaut werden. Der supraleitende Magnet mit hoher Feldstärke sollte einige attraktive Vorteile gegenüber den Elektromagneten bieten (zeitlich sehr stabiles Magnetfeld, höhere Auflösung, längere Trappingzeiten, Erreichbarkeit höherer Massen).

Das Spektrometer besteht aus folgenden Elementen:

1. UHV System
2. Messzelle
3. Elektronik für Sender und Empfänger
4. Computer-Software
5. Kryomagnet.

Als Magnet wird ein Widebore-Kryomagnet mit 4.7 T Feldstärke verwendet, wie er auch in der NMR-Spektroskopie gebräuchlich ist. Das Vakuumsystem, die Messzelle, die Elektronik für Sender und Empfänger und die Computer-Software sollen entwickelt werden.

In einer zweiten Phase soll das Spektrometer ausgetestet werden. Dabei sind folgende Eigenschaften anzustreben:

- Vakuum: $p < 10^{-10}$ mbar
- Auflösung: $m/\Delta m > 10^6$ bei $m/q = 28$
- Empfindlichkeit: Nachweis von Partialdrucken $< 10^{-10}$ mbar
- Massenbereich $m/q = 10$ bis 1000

II. EXPERIMENTELLES

=====

II.1. Beschreibung der Apparatur *

II.1.1. Vakuum

Um hohe Auflösungen zu erzielen, müssen die ICR Experimente bei Drucken zwischen 10^{-9} und 10^{-7} mbar ablaufen. Es wird also ein leistungsfähiges Pumpensystem benötigt.

Es wird eine Turbomolekularpumpe mit 270 l/s Saugvermögen (Pfeiffer TPU 270) mit einer zweistufigen Drehschieber-Vorvakuum-pumpe verwendet (DUO 012A, Pfeiffer).

Mit dieser Kombination kann ein Enddruck von 10^{-9} mbar erreicht werden. Für noch tiefere Enddrucke kann zusätzlich eine Titan-sublimationspumpe (Mini Ti-Ball, Varian in Pumpkörper UPK 100, Balzers) eingesetzt werden. Damit lassen sich dann Drucke $<10^{-10}$ mbar erzielen.

Beim Entwurf des Vakuumgefäßes wurde folgenden Punkten besondere Aufmerksamkeit gewidmet:

- Der Ort der Messzelle soll mit der Pumpe durch Rohre mit möglichst hohem Leitwert verbunden werden.
- Das ganze Hochvakuumssystem muss bis 350° C ausheizbar sein.
- In der Nähe der Messzelle dürfen keine ferromagnetischen Materialien verwendet werden.

Das Vakuumgefäß wurde aus rostfreien Stahlrohren hergestellt. Die Verbindungen zwischen UHV-Rezipient und anderen Komponenten (wie Leckventile, Ionisations-Messröhre usw.) erfolgt ausschliesslich durch Schneiden-Flansche mit Metalledichtungen.

* Teilweise veröffentlicht: [33]

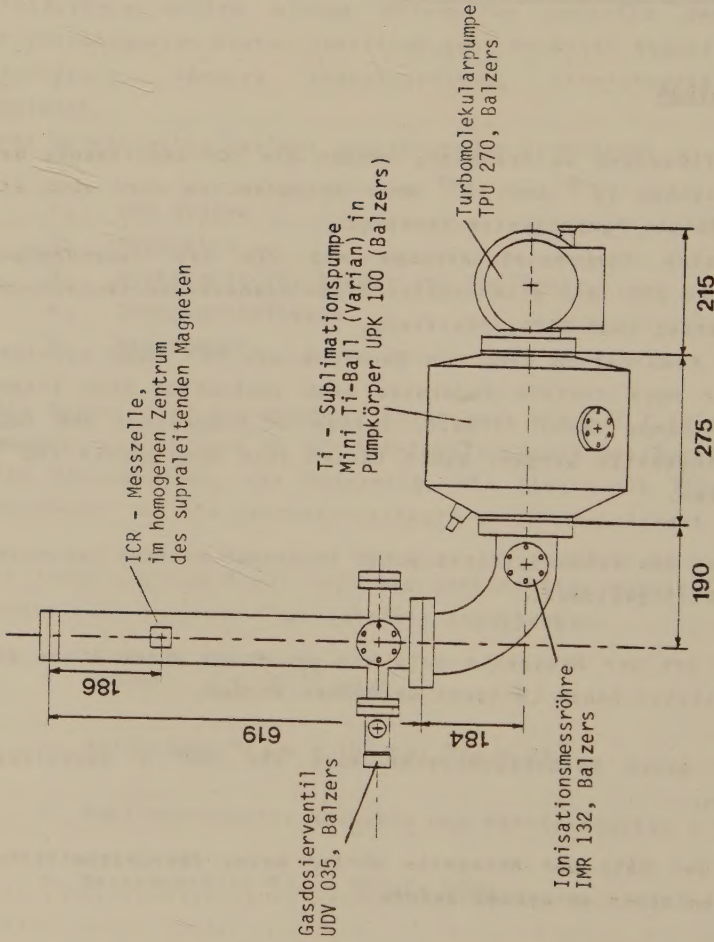


Fig. II.1. UHV-System

Besondere Probleme ergaben sich durch das starke magnetische Streufeld des supraleitenden Magneten. So musste die Turbomolekularpumpe in einem Eisengehäuse vor dem Magnetfeld geschützt werden. Ohne diese Massnahme können Wirbelströme zu einer starken Erhitzung des Rotors führen, was die Pumpe zerstören kann.

Die Ionisations-Messröhre (IMR 132, Balzers) wurde durch das Magnetfeld ebenfalls stark beeinflusst. Durch ein ca. 4 mm starkes Eisenrohr konnte das Magnetfeld aber abgeschirmt und somit die Störeffekte weitgehend eliminiert werden. Wegen der Geometrie des Magneten kann die Messröhre leider nicht unmittelbar bei der ICR-Zelle platziert werden. Eine einfache Abschätzung zeigt aber, dass der Druck am Ort der ICR-Messzelle nur um ca. einen Faktor zwei verschieden sein kann von dem Druck am Ort der Vakuummessröhre.

II.1.2. Magnet

Für alle vorliegenden Resultate wurde ein supraleitender Bruker-Magnet vom Typ BZH 200 WB/A verwendet.

Dieser Magnet hat eine vertikale Bohrung von ca. 89 mm. Die Feldstärke im homogenen Bereich beträgt ca. 4.7 T. Das Feld wurde mit einer speziellen NMR-Sonde ausgemessen und mit Hilfe dreier supraleitender Shim-Spulen homogenisiert. Diese Spulen erzeugen Feldgradienten in x-, y- und z-Richtung. Die Feldänderung über das Messzellenvolumen beträgt $\Delta B/B = 10^{-5}$.

Zur Umrechnung der ICR-Frequenz in das Verhältnis m/q des Ions muss das Magnetfeld bekannt sein. Da das Gerät zur Präzisionsmassenbestimmung verwendet werden soll, muss folglich auch das Magnetfeld am Ort der ICR-Messzelle sehr genau bekannt sein. Die vorgenommenen Messungen sind in Kapitel III.3 beschrieben.

II.1.3. Elektronik

Das Spektrometer kann in drei verschiedenen Konfigurationen betrieben werden.

II.1.3.1. FT-Technik, schmalbandig [13]

Narrow-Band-Mode

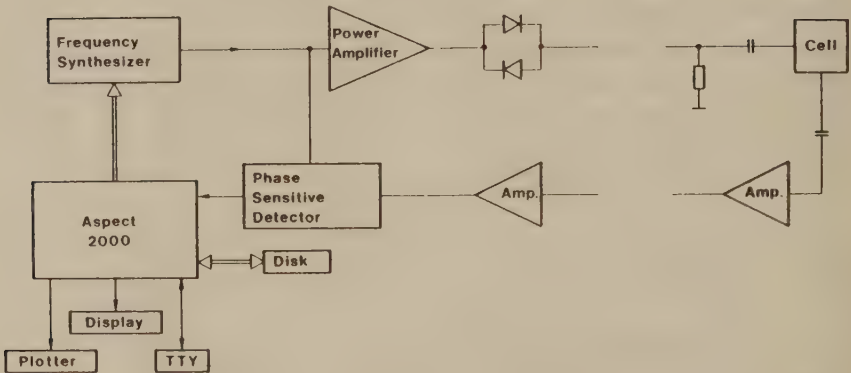


Fig.II.2 Blockschaltbild des Schmalbandspektrometers

Die Ionen werden durch einen Frequenzpuls angeregt. Die Frequenz wird während des Pulses (ca. 30 - 200 μ s) nicht verändert. Da der Anregungspuls aber zeitlich kurz ist, ist sein Frequenzspektrum breit genug, um auch Ionen anzuregen, deren Resonanzfrequenz nicht genau mit der Synthesizerfrequenz zusammenfallen [16]. Das Signal, welches die Ionen in den Platten erzeugen, wird durch ein mehrstufiges System verstärkt und mit dem Referenzsignal aus dem Synthesizer verglichen. Die Frequenzdifferenz zwischen ICR- und Synthesizersignal wird dem Minicomputer (ASPECT 2000, Bruker) zugeführt und weiterverarbeitet.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass nur ein niederfrequentes Signal digitalisiert werden muss. Die Abtastrate und somit die Speichergrösse bleiben klein. Dies erlaubt die Aufnahme von sehr hoch aufgelösten Spektren.

Der Nachteil ist, dass nur relativ schmale Ausschnitte aus Spektren betrachtet werden können.

Diese Technik ist besonders geeignet für physikalische Untersuchungen, da einzelne Linien mit sehr grosser Präzision beobachtet und vermessen werden können.

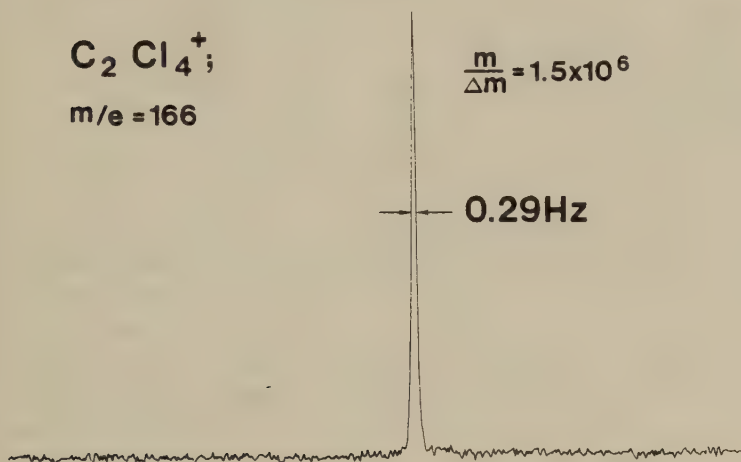


Fig. II.3. , Molekülion von Tetrachloräthylen

Die extrem hohe Auflösung, die in dieser Betriebsart erzielt werden kann, wird durch Figur II.3 gezeigt. Das Spektrum des Molekülions von Tetrachloräthylen wurde bei einem Druck von 2×10^{-8} mbar aufgenommen. Die Ionen wurden mit einem Frequenzpuls von 30 V (p-p) Amplitude bei einer Frequenz von 434 kHz während $200 \mu s$ angeregt. Die Auflösung beträgt $m/\Delta m = 1.5 \times 10^6$.

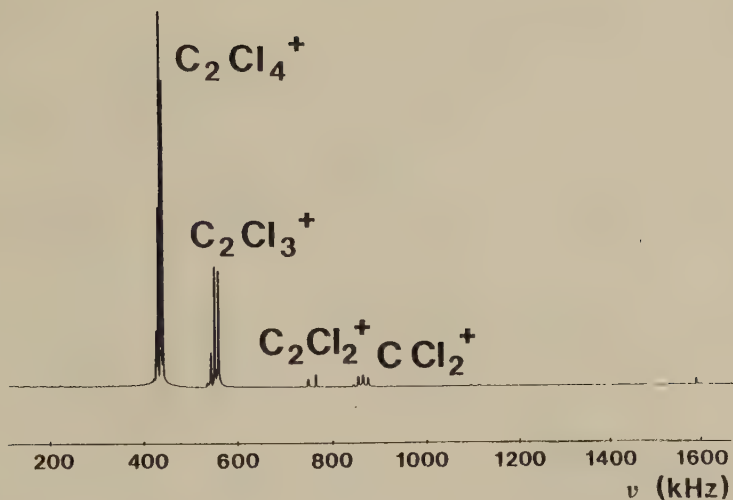


Fig. II.5. Frequenzspektrum von Tetrachloräthylen

Als typisches Beispiel sei das Spektrum von C_2Cl_4 aufgeführt (Fig. II.5). Es wurde bei einem Druck von $p=5 \cdot 10^{-7}$ mbar aufgenommen. Die Auflösung beträgt bei $m/q=166$ nicht einmal mehr Einheitsauflösung.

II.1.3.3. Rapid - Scan Technik

Rapid-Scan-Mode

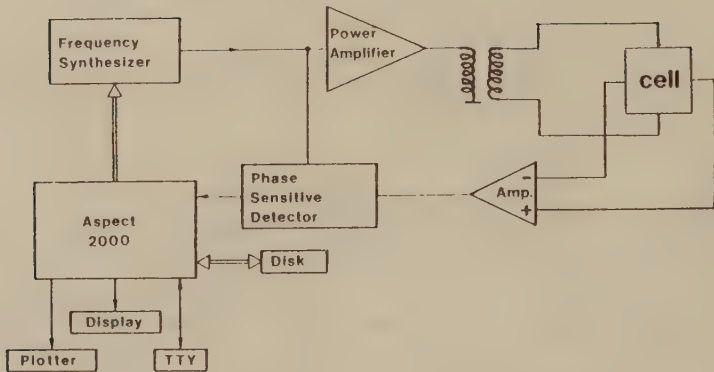


Fig. II.6. Blockdiagramm eines Rapid-Scan Spektrometers nach [17]

Eine weitere Möglichkeit, breitbandige Spektren aufzunehmen, ist die Rapid-Scan Technik [10, 17].

Die Messzelle selbst stellt dabei eine HF-Brücke dar (siehe Blockdiagramm). Der Synthesizer führt einen Frequenz-Sweep aus (typisch 100 kHz/sec bis 1 MHz/sec).

Sobald die Frequenz des Synthesizers einen Wert erreicht, der der ICR-Frequenz gewisser in der Zelle enthaltenen Ionen entspricht, gerät die Brückenschaltung aus dem Gleichgewicht.

Vorteile:

- Kein Leistungsverstärker notwendig;
- Kein schneller ADC + Buffermemory nötig.
- Je nach Wahl der Parameter ist die Aufnahme von Übersichtsspektren oder von hochaufgelösten Schmalbandspektren möglich.

Nachteile:

- Die ganze Messeinrichtung wird sehr klopf- und vibrationsempfindlich. Durch mechanische Schwingungen wird nämlich die HF-Brücke verstimmt und es entsteht ein (unerwünschtes) "Empfangssignal".

- Während der Messung können Ionen-Molekülreaktionen ablaufen.

Die Massenspektren hängen also z.B. von der Geschwindigkeit ab, mit der das Spektrum aufgenommen wurde. Dies macht das Anlegen von Spektrenkatalogen praktisch unmöglich.

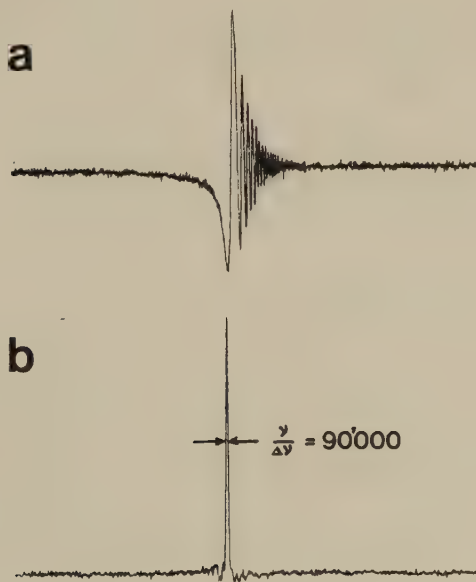


Fig. II.7. Signal von Benzol, $m/q = 78$ (a) zeigt ein typisches Rapid-Scan Signal. Nach Entzerrung durch den Computer (Korrelation mit Referenzfunktion) entsteht die gewohnte Linie (b).

II.1.4. ICR-Zellen

Für die ersten Versuche wurde eine nahezu kubische Messzelle mit den Abmessungen

a = 33.8 mm (in x-Richtung)

b = 35.0 mm (in y-Richtung)

c = 31.8 mm (in z-Richtung)

(Definition des Koordinatensystems gemäss Fig. III.10)

verwendet.

Anforderungen an zu verwendene Materialien sind:

- UHV-Tauglichkeit, d.h. geringe Ausgasungsrate, möglichst glatte Oberfläche
- Temperaturbeständigkeit. Die Zelle soll auf ca. 250° C geheizt werden können. Während des Ausheizens des Vakuumsystems können ähnlich hohe Temperaturen auftreten.
- Keine ferromagnetischen Metalle, da das homogene Magnetfeld nicht gestört werden darf.

Die Zellenplatten sind aus Vachromium (Vakuumschmelze, Hanau) gefertigt. Die isolierenden Teile bestehen aus Vespel (Dupont). Die Kathodeneinheit wurde aus Stenan (bearbeitbares Keramikmaterial) hergestellt. Als Glühkathode wurde Rhenium-Band (0.05 x 0.5 mm) verwendet. Die meisten Messungen für die vorliegende Arbeit wurden mit dieser Messzelle durchgeführt. Wo dies nicht der Fall ist, wird darauf hingewiesen.

Beim Messen von schwerflüchtigen Proben zeigten sich starke Memory-Effekte. Zudem traten nach längerem Gebrauch Instabilitäten auf, die vermutlich auf Oberflächenladungen zurückzuführen sind. Kondensiert nämlich etwas von der Probe auf den Platten der ICR-Zelle, so können sich auf dieser isolierenden Schicht Ladungen aufbauen, die die elektrischen Felder im Innern der ICR-Zelle erheblich stören. Durch Reinigen der ICR-Zelle mit geeigneten Lösungsmitteln konnte der Ausgangszustand aber jeweils wieder hergestellt werden. Um diese Effekte zu verhindern, wurde eine heizbare ICR-Zelle entworfen und gebaut.

Die isolierenden Teile dieser Zelle bestehen aus Macor (bearbeitbares Keramikmaterial). Die Platten der Zelle wurden wiederum aus 0.5 mm dickem Vachromiumblech hergestellt. Bei der Konstruktion der Kathode wurde auf leichte Auswechselbarkeit des Filaments geachtet.

Die Grösse der Zelle beträgt 30 x 30 x 30 mm. Die Zellenheizung ist in Boden und Deckel eingelassen und hat eine Gesamtleistung von ca. 20 W. Damit lässt sich die Messzelle auf über 300° C aufheizen. Probleme ergaben sich anfänglich durch abdampfendes Rhenium, das elektrische Verbindungen zwischen verschiedenen Zuführungen herstellte. Durch sorgfältigere Konstruktion der Heizelemente konnte aber dieses Problem leicht gelöst werden. Die neue Zelle entsprach in allen Eigenschaften (Auflösung, erzielbares Signal/Rausch Verhältnis) der ersten Zelle, soweit dies überprüft wurde.

Die Anordnung von Sender und Empfänger zeigt Fig. III.10.

II.2. Durchführung der Experimente

Für die meisten Experimente wurde das Spektrometer im Schmalband-Mode betrieben. Wo dies nicht der Fall ist, wird das speziell vermerkt. Die Ionen wurden während $200\text{ }\mu\text{s}$ mit einer Wechselspannung von ca. $30\text{ V}_{\text{p-p}}$ angeregt. Die jeweils angegebenen Zeiten (Gitterpuls, Verzögerungen, usw.) werden durch ein spezielles Pulserboard im Computer erzeugt und sind quarzgenau.

Die verwendeten Proben wurden alle bei einschlägigen Firmen bezogen. Zur Aufnahme der Spektren von N_2 wurde Luft eingelassen. CO und H_2O treten als Restgas im Vakuumsystem auf und konnten so leicht vermessen werden.

III. ERGEBNISSE, DISKUSSION

=====

III.1. Auflösungstests

Bei Aufnahme des experimentellen Teils dieser Arbeit war bekannt, dass mit ICR Massenspektrometern sehr hohe Auflösungen erzielt werden können [15].

Da die Auflösung proportional zum Magnetfeld [18] ist, versprach die Verwendung eines Kryomagneten besonders gute Resultate in dieser Hinsicht. Diese Erwartung ist durch zahlreiche Messungen bestätigt worden:

a) N_2 - CO Dublett

Ein beliebtes Beispiel zur Demonstration des Auflösungsvermögens ist das N_2 - CO Dublett [15]. Das folgende Spektrum (Fig. III.1) wurde bei einem Druck von ca. 6×10^{-9} mbar aufgenommen, ohne dass irgend eine Probe eingelassen wurde. CO ist immer als Hintergrund in UHV Systemen vorhanden. Der grosse N_2 Peak und der relativ hohe Enddruck deuten auf ein Leck im Vakuumsystem hin.

Das Leck konnte später gefunden und abgedichtet werden.

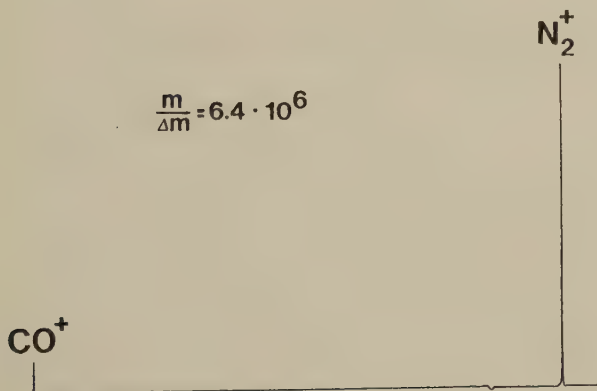


Fig. III.1.

N_2 / CO Dublett

- b) Ein bekanntes Problem der Massenspektrometrie stellt die Auflösung von $C_3 - H_4S$ Dubletts dar. Da zu diesem Zeitpunkt kein Festkörpereinlass zur Verfügung stand, konnten nur Substanzen mit relativ hohen Dampfdrücken gemessen werden. Die Wahl fiel somit auf $C_{10}H_{12}$ und $C_7H_{16}S$.

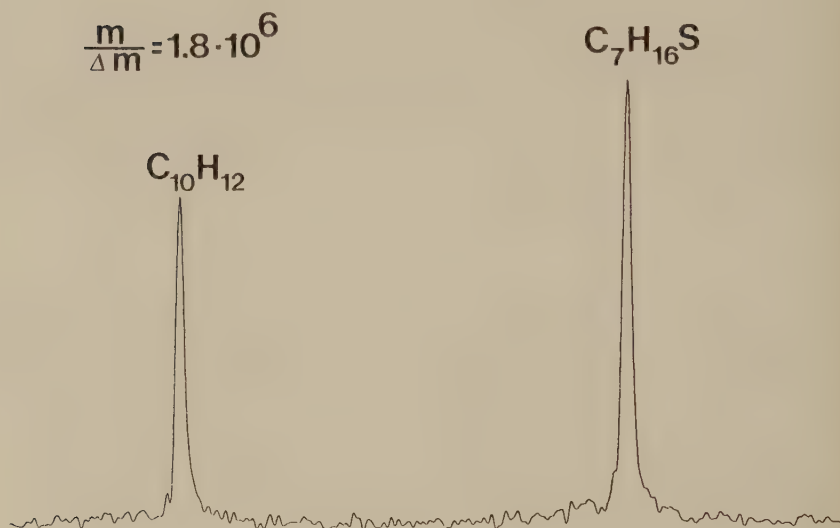


Fig. III.2. $C_{10}H_{12} - C_7H_{16}S$ -Dublett, $m/q = 132$.
Der Druck für dieses Experiment betrug
 $p = 5 \times 10^{-9}$ mbar.

- c) Um die Brauchbarkeit des Gerätes bei hohen Massen zu zeigen, wurden verschiedene Experimente mit Substanzen durchgeführt, die in der Massenspektroskopie als Eichsubstanzen bekannt sind.

An einem Fragment-Ion von 2,4,6-Tris(pentadecafluorheptyl)-1,3,5-triazin ($C_{24}F_{45}N_3$) konnte bei einem Druck von 10^{-8} mbar eine Auflösung von $m/\Delta m = 555000$ erreicht werden ($m/q = 866$). Fig. III.3 zeigt einen Teil des Massenspektrums von 2,4,6-Tris-(nonadecafluornonyl)-1,3,5-triazin ($C_{30}F_{57}N_3$). Dieses Spektrum wurde mit der heizbaren Zelle aufgenommen (II.1.4). Mit einer anderen Eichsubstanz (Ultramark 3200, Ventron GmbH) konnten Massen bis $m/q > 2000$ gemessen werden.

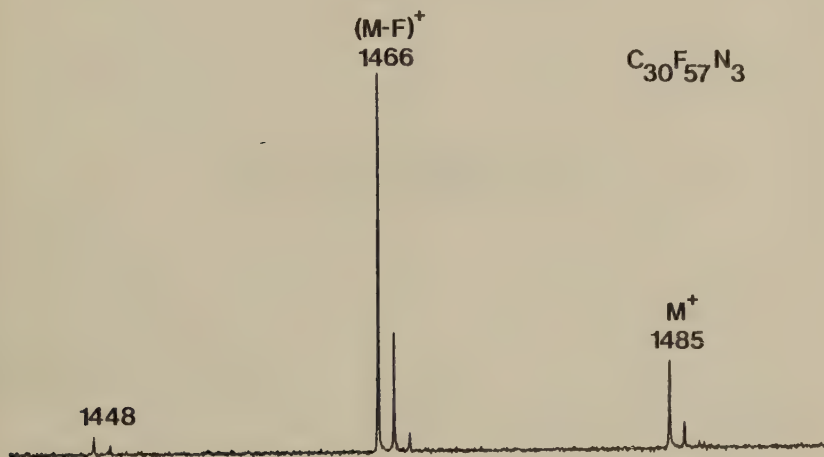


Fig. III.3. Massenspektrum von $C_{30}F_{57}N_3$

- d) Mit einem ICR Spektrometer lassen sich auch negative Ionen durch Umpolen der Plattenspannungen problemlos messen. C_2Cl_4 bildet vor allem Cl^- Ionen in dieser Betriebsart. Das ICR Spektrometer ist ohne weiteres in der Lage, den kleinen Massenunterschied von 2 Elektronenmassen zwischen Cl^+ und Cl^- Ionen aufzulösen.

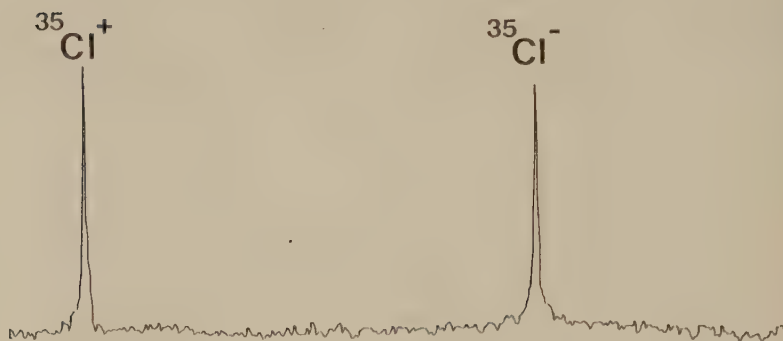


Fig. III.4. $\text{Cl}^+ - \text{Cl}^-$ Dublett

Auswerten des Spektrums ergibt eine Massendifferenz von 0.0010 amu. Die Elektronenmasse wird somit $m_e = 5.0 \times 10^{-4}$ amu.

Der Literaturwert beträgt $m_e = 5.49 \times 10^{-4}$ amu [19].

Die Elektronenmasse konnte somit auf ca. 10% genau bestimmt werden. Der Fehler ist höchstwahrscheinlich auf Asymmetrien in der Spannungsversorgung der ICR Zelle oder auf Raumladungseffekte zurückzuführen.

- e) Besonders hohe Auflösungen lassen sich bei kleinen Massen erzielen. Die höchste Auflösung ($m/\Delta m = 10^8$) konnte am H_2O^+ - Peak erzielt werden. Wasser ist als Hintergrund im UHV-System vorhanden. Mit Hilfe der Ti-Sublimationspumpe (II.1.1) konnte ein Enddruck von ca. 8×10^{-11} mbar erzielt werden. Der Partialdruck des Wassers konnte nicht bestimmt werden. Für das vorliegende Spektrum wurde ein Scan während 51.2 Sekunden digitalisiert.

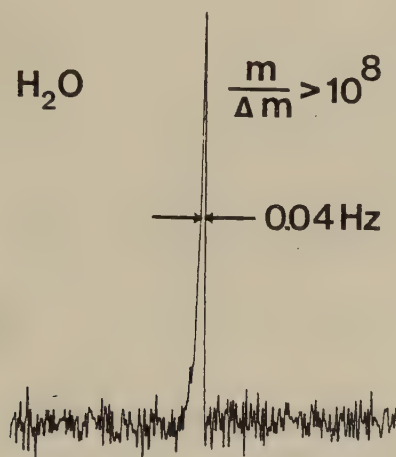


Fig. III.5. H_2O^+ Peak

III.2. Trapping-Effekt

III.2.1. Experimente, Resultate

Dank des hohen Magnetfeldes sollte es möglich sein, Ionen besonders lange in der Messzelle zu halten. Die Pulssequenz für ein Trapping-Experiment sieht wie folgt aus:

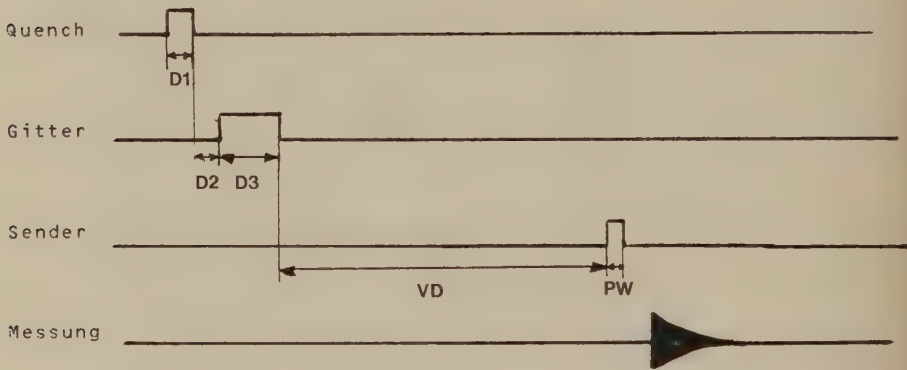


Fig. III.6. Pulssequenz für Trapping-Experiment

Die während des Gitterpulses erzeugten Ionen werden während der Zeit VD in der ICR Zelle gespeichert. Da die Wartezeit VD zwischen Gitterpuls und der eigentlichen Messung recht lange (einige Minuten) sein kann, wurde ein "Mikroprogramm" geschrieben, welches ganze Messreihen automatisch durchführt und die Resultate auf der Disk speichert:

- | | | |
|---|----|--|
| 1 | J1 | / Sprung in Block 1. |
| 2 | ZE | / Memory in Block 1 löschen. |
| 3 | BC | / <u>B</u> aseline <u>C</u> orrection, entfernt DC-Offset des Verstärkers. |
| 4 | A1 | |
| 5 | D1 | / Quenchpuls während der Zeit $D1$. |
| 6 | A0 | |
| 7 | D2 | / Delay zwischen Quench- und Gitterpuls. |

8	CW		
9	D3		/ Gitterpuls während D3.
10	D0		
11	VD		/ <u>V</u> ariable <u>D</u> elay, Verzögerung zwischen Gitterpuls und Messung, Wert wird einer vorher eingetippten Tabelle entnommen.
12	G0	3	/ Senderpuls mit Länge PW ausführen und Aquisition starten. Nach der Messung nach 3 springen, bis NS Scans akkumuliert sind.
13	WR	TRAP	/ Resultat auf die Disk schreiben, Name des Files TRAP. Counter.
14	IF	TRAP	/ Counter für File Name "Trap" um 1 erhöhen.
15	IN=1		/ Bewirkt, dass beim nächsten Auftreten des VD-Befehls der nächste Zeitwert aus der Tabelle genommen wird. Experimente-Zähler wird um 1 erhöht. Sprung nach 1, bis NE Experimente ausgeführt worden sind.

Für sämtliche Trappingexperimente mit positiven Ionen wurde das Molekölion des Benzols als Probe verwendet. Es wurden für verschiedene Drucke Messreihen aufgenommen, um eine Auskunft über den Einfluss des Drucks auf die Trappingzeiten zu erhalten.

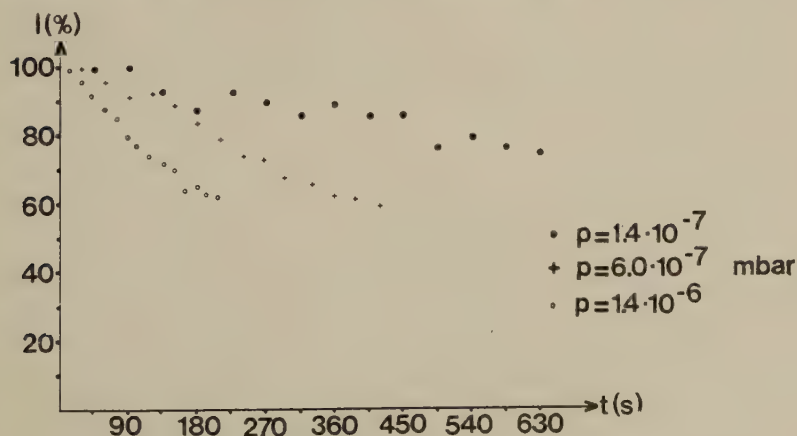


Fig. III.7. Trapping-Effizienz bei verschiedenen Drucken für positive Ionen (Molekölion des Benzols)

Wählt man die Verzögerung VD relativ kurz, so stellt man anfänglich ein Anwachsen des Signals mit zunehmendem VD fest. Das Signal wächst um ca. 20% bis die Ionenverluste überhandnehmen. Das starke Magnetfeld ermöglicht sehr lange Trappingzeiten. So konnten Benzol-Ionen über Nacht (13.5 Stunden) mit einem Effizienz von 30% gespeichert werden.

Die Messungen an negativen Ionen wurden mit Tetrachloräthylen durchgeführt, welches ein starkes Cl^- -Signal ergibt.

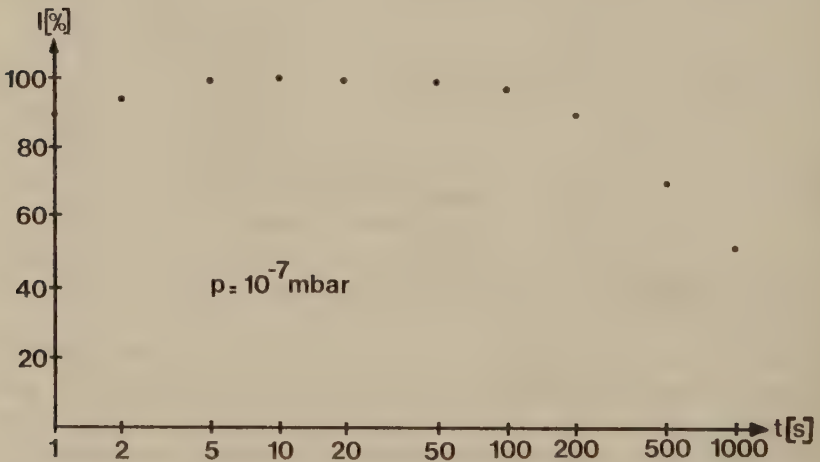


Fig. III.8. Trapping Effizienz für negative Ionen (Cl^-)

Die Signalintensität hängt über einen bestimmten Bereich kaum von der Energie der in die Zelle eingeschossenen Elektronen ab.

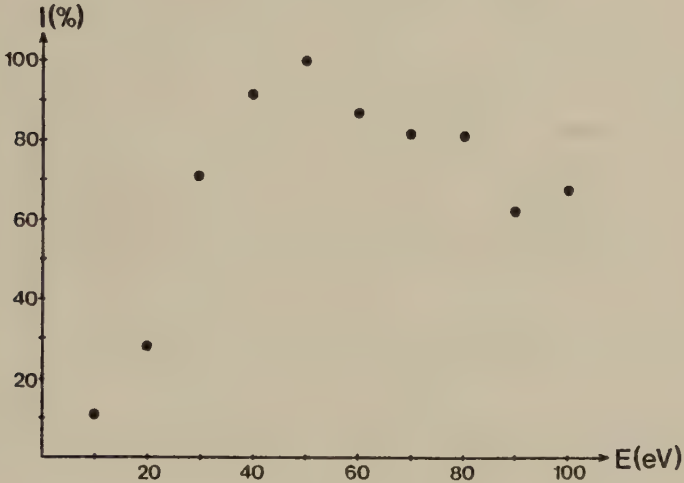


Fig. III.9. Abhängigkeit der Intensität des Cl^- Peaks von der Ionisierungsenergie

Werden kurze Verzögerungen zwischen Gitterpuls und Messung eingefügt, so beobachtet man ein starkes Anwachsen des Cl^- - Signals mit zunehmender Verzögerungszeit.

III.2.2. Diskussion

Die erzielten Trappingzeiten sind dank des starken Magnetfeldes enorm lang. Erstmals konnten Ionen in einer ICR Zelle während mehrerer Minuten, bei tiefen Drucken sogar während einiger Stunden, gefangen werden.

Sollen die erzielten Resultate mit den in der Literatur beschriebenen Werten [20] verglichen werden, so muss die Abhängigkeit der Trappingeffizienz vom Druck und vom Magnetfeld berücksichtigt werden. Das anfängliche Anwachsen des ICR-Signals positiver Moleküli-onen des Benzols als Funktion von V_D wird möglicherweise durch Ladungsübertragung zwischen Benzolmolekülen und Fragment-Ionen bewirkt.

Die Trappingeffizienz für negative Ionen ist ungefähr gleich gut wie für positive Ionen.

Die schwache Abhängigkeit des Cl^- - Signals von der Energie der ionisierenden Elektronen gibt einen Hinweis, wie die negativen Ionen in der ICR-Zelle gebildet werden.

Werden die Plattenspannungen an der ICR-Zelle so gewählt, dass sie negative Ionen halten kann, so speichert die Zelle natürlich auch Elektronen. Diese sind anfänglich sehr energiereich, da sie die hohe Spannung zwischen Kathode und Zelle durchlaufen haben. Durch Stösse mit Gasmolekülen in der Zelle werden die Elektronen mit der Zeit "abgekühlt", bis sie die zur Bildung eines negativen Ions erforderliche geringe Energie haben [21, 22]. Die Ausbeute an negativen Ionen als Funktion der Elektronen-Energie kann ausgesprochen resonanzartigen Charakter haben [21, 22].

Mit Hilfe dieser Vorstellung sieht man, dass die Anfangsenergie völlig anders als in [20] keinen grossen Einfluss auf die Erzeugung der negativen Ionen hat. Das in III.2.1. beschriebene starke Anwachsen des Signals als Funktion der Wartezeit zwischen Gitterpuls und Messung ist ebenfalls erklärt: Die Elektronen benötigen wegen des tiefen Drucks eine gewisse Zeit, bis sie genügend Stösse absolviert haben und ihre Energie dadurch so tief ist, dass sie negative Ionen bilden können. Sind alle Elektronen auf diese Weise "aufgebraucht" worden (oder durch Verluste verlorengegangen!), so beginnt das ICR Singal abzunehmen, da nun keine negativen Ionen mehr neu erzeugt werden.

Mögliche Verlustmechanismen für positive oder negative Ionen sind:

- Die Energie der Ionen sei thermisch (Maxwell-Boltzmann-Verteilung). Damit sind aber immer Ionen vorhanden, die den elektrischen Potentialwall in z-Richtung überklettern können und somit für das Experiment verloren sind. Nimmt man an, dass die übrigen Ionen stets wieder thermalisiert werden, so gehen mit der Zeit alle Ionen verloren.
- Durch Stösse können die Ionen auf statistische Art und Weise zum Rand der ICR-Zelle (x/y-Ebene) gelangen. Dadurch gehen sie ebenfalls verloren für das Experiment.
- Die Verluste der beobachteten Ionen durch Ladungstransfer oder Ionen - Molekülreaktionen können durch Wahl einer geeigneten Probe eliminiert werden.

III.3. Seitenbanden in ICR Spektren und deren Anwendung zur Präzisionsmassenbestimmung *

III.3.1. Theorie

Das Auftreten von Seitenbändern ist ein bekanntes Phänomen in der ICR-Technik. Sie konnten allerdings bisher nur mit zylindrischen Zellen [23, 24] oder etwas diffus mit Driftzellen [25] beobachtet werden.

Mit Penning Ionenfallen können ebenfalls Seitenbanden festgestellt werden [26].

Beim beschriebenen Gerät traten von Anfang an Seitenbanden auf, deren Ursprung aber anfangs völlig unklar war. Die Seitenbanden können jedoch mit Hilfe einer einfachen Theorie erklärt werden.

Die Bewegung der Ionen in der ICR Zelle wird bestimmt durch ein homogenes Magnetfeld und ein inhomogenes elektrisches Feld. Das elektrische Feld im innern der ICR Zelle ist bekannt, aber leider sehr kompliziert [27]. In der Nähe der Mitte der Zelle kann das elektrische Feld durch ein Quadrupol-Feld (Entwicklung bis zur 2. Ordnung) angenähert werden [27]:

$$V(x, y, z) = 1/2 (V_T + V_0) + (V_T - V_0) (-\alpha (x/a)^2 - \lambda (y/a)^2 + \beta (z/a)^2 - \gamma), \quad (3.1.1)$$

wobei V_T die Trappingspannung ist und V_0 die Spannung an den übrigen vier Platten der Zelle beschreibt. a ist der Abstand der Platten in x -Richtung. α , β , γ und λ sind Konstanten, welche durch die Geometrie der Zelle bestimmt sind. (Alle Größen sind etwas unglücklich, aber in Übereinstimmung mit [27] gewählt!). Die Bewegung eines einzelnen Ions in einem magnetischen und einem elektrischen Feld wird beschrieben durch die Differentialgleichung

$$m \ddot{\vec{x}} = -q \vec{\nabla} V(\vec{x}) + q(\dot{\vec{x}} \times \vec{B}). \quad (3.1.2)$$

* Teilweise veröffentlicht: [34]

Das Magnetfeld soll als homogen vorausgesetzt werden: $\vec{B} = (0, 0, B)$.
 m bezeichnet die Masse, q die Ladung des Ions.

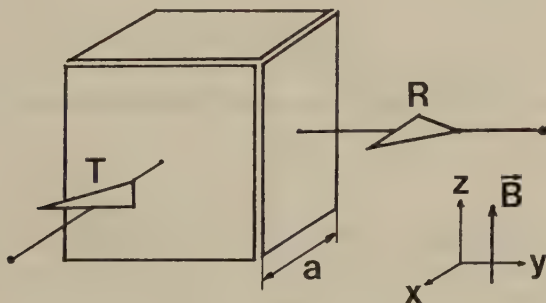


Fig. III.10. Anordnung von Sender (T) und Empfänger (R)

Das elektrische Potential $V(\vec{x})$ kann näherungsweise durch 3.1.1 ersetzt werden, man erhält somit 3 Differentialgleichungen 2. Ordnung:

$$\ddot{x} = \omega_x^2 x + \omega_c y \quad (3.1.3)$$

$$\ddot{y} = \omega_y^2 y - \omega_c x \quad (3.1.4)$$

$$\ddot{z} = -\omega_z^2 z \quad (3.1.5)$$

wobei

$$\omega_x^2 = \frac{2 \alpha q}{a^2 m} (V_T - V_0) \quad (3.1.6)$$

$$\omega_y^2 = \frac{2 \lambda q}{a^2 m} (V_T - V_0)$$

$$\omega_z^2 = \frac{2\beta q}{a^2 m} (V_T - V_0) = \omega_T^2$$

$$\omega_c = \frac{q B}{m}$$

Da 3.1.1 im Zentrum die Laplacegleichung erfüllen muss, gilt

$$\alpha + \lambda - \beta = 0 \quad (3.1.7)$$

Die Differentialgleichung für die z-Komponente der Bewegung (3.1.3) ist bei Verwendung des genäherten Potentials 3.1.1 nicht mit den anderen beiden Differentialgleichungen (3.1.4 und 3.1.5) gekoppelt und lässt sich deshalb unmittelbar lösen. Sie beschreibt eine harmonische Schwingung in z Richtung mit Frequenz ω_T (die sogenannte Trapping-Schwingung!).

Die beiden gekoppelten Differentialgleichungen 3.1.3 und 3.1.4 können zur weiteren Untersuchung in vier Differentialgleichungen erster Ordnung verwandelt werden durch Einführen der Hilfsvariablen $v_x = \dot{x}$, $v_y = \dot{y}$.

Damit werden 3.1.3 und 3.1.4 zu

$$\dot{\vec{f}} = A \vec{f} \quad (3.1.8)$$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & \omega_c & \omega_x^2 & 0 \\ -\omega_c & 0 & 0 & \omega_y^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \vec{f} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ x \\ y \end{pmatrix}$$

Zur Untersuchung der Ionenbewegung können die Eigenwerte von A betrachtet werden [28]. Zu deren Berechnung muss eine Gleichung 4. Grades gelöst werden:

$$\det (A - \lambda \cdot E) = 0; \quad E = \text{Einheitsmatrix}$$

Die Eigenwerte sind in sehr guter Näherung :

$$\lambda_{1,2} = \pm i \left(\frac{\omega_x^2 - \omega_y^2}{\omega_c^2 - \omega_T^2} \right)^{1/2} \quad (3.1.9)$$

$$\lambda_{3,4} = \pm i (\omega_c^2 - \omega_T^2)^{1/2} \quad (3.1.10)$$

$\lambda_{3,4}$ stellt die Zyklotronbewegung mit Frequenz

$$\omega_{\text{eff}} = (\omega_c^2 - \omega_T^2)^{1/2} \quad (3.1.11)$$

dar. 3.1.9 beschreibt ebenfalls eine Drehbewegung, allerdings mit einer Frequenz (Driftfrequenz ω_D), die viel tiefer ist als die Zyklotronfrequenz. Diese Drehbewegung wird durch die kombinierte Wirkung des Magnetfeldes mit der dazu senkrecht stehenden Komponente des elektrischen Feldes erzeugt und entspricht der Driftbewegung in der Driftzelle.

3.1.6 und 3.1.9 ergeben unter Vernachlässigung von ω_T^2 gegenüber ω_c^2

$$\omega_D = \frac{2 (\alpha \lambda)^{1/2}}{a^2 B} (V_T - V_0) \quad (3.1.12)$$

Die Bewegung in der xy-Ebene besteht also aus zwei überlagerten Drehbewegungen, der eigentlichen Zyklotronbewegung mit Frequenz ω_{eff} und der viel langsameren Driftbewegung mit Frequenz ω_D . Das in der Empfängerplatte (Fig. III.10) erzeugte Signal kann qualitativ beschrieben werden. Ist die Verteilung der Ionen nach der Anregung nicht vollständig symmetrisch bezüglich der z-Achse, so wird die Intensität des eigentlichen ICR-Signales wegen der langsamen Drehung der Ionenwolke (mit Frequenz ω_D !) zeitlich ab- und zunehmen. Mathematisch wird die Spannung an einer Seitenplatte somit beschrieben durch

$$U(t) = U_0 \sin (\omega_{\text{eff}} t) [1 + \epsilon \sin \omega_D t] \quad (3.1.13)$$

Elementare Umformung ergibt

$$U(t) = U_0 \sin \omega_{\text{eff}} - \frac{1}{2} U_0 \varepsilon \cos (\omega_{\text{eff}} + \omega_D) t \quad (3.1.14) \\ + \frac{1}{2} U_0 \varepsilon \cos (\omega_{\text{eff}} - \omega_D) t$$

Fourieranalyse von 3.1.14 würde also zeigen, dass das empfangene Signal drei Frequenzen enthält, nämlich einen Träger ω_{eff} und zwei symmetrische Seitenbänder bei den Frequenzen $\omega_{\text{eff}} \pm \omega_D$. Das Seitenband mit höherer Frequenz als der Träger erscheint bei

$$\omega_R = \omega_{\text{eff}} + \omega_D = (\omega_c^2 - \omega_T^2)^{1/2} + \omega_D \quad (3.1.15)$$

Einsetzen von 3.1.6, 3.1.12 und entwickeln der Wurzel ergibt

$$\omega_R = \omega_c + \frac{(\omega_T - \omega_0)}{a^2 B} [2(\alpha \lambda)^{1/2} - \beta] \quad (3.1.16)$$

$$= \omega_c + \omega_{\text{cor}}$$

Ein interessanter Spezialfall ergibt sich für Zellen, die in x- und y-Richtung dieselben Abmessungen haben. Die Vertauschbarkeit von x- und y-Achse fordert dann

$$\alpha = \lambda \quad (3.1.17)$$

was zusammen mit $\alpha + \lambda - \beta = 0$ (3.1.7) auf

$$\alpha = \lambda = \beta/2 \quad (3.1.18)$$

führt.

Damit wird 3.1.16 zu

$$\omega_R = \omega_c = qB/m \quad (3.1.19)$$

Die Frequenz ω_R des Seitenbandes bei einer Frequenz höher als der Hauptpeak hängt also, falls die ICR-Zelle in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld einen quadratischen Querschnitt hat, unter den gemachten Näherungen nicht von den Spannungen an der Zelle und auch nicht von deren Abmessungen ab.

Die Grössen α , λ und β lassen sich aus der in [27] angegebenen exakten Formel für das Potential in der ICR Zelle herleiten.

(3.1.20)

$$V(x, y, z) = V_0 + 16\pi^{-2}(V_T - V_0) \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cosh(k_{mn}\pi z/c)(-1)^{m+n} \cos[(2m+1)\pi x/a] \cos[(2n+1)\pi y/b]}{\cosh(k_{mn}\pi/2)(2m+1)(2n+1)}$$

$$k_{mn} = \{[(2m+1)c/a]^2 + [(2n+1)c/b]^2\}^{1/2}.$$

In der Nähe des Nullpunktes gilt (Taylorentwicklung bis 2. Ordnung):

$$V(\vec{x}) \approx V(\vec{0}) + \vec{\nabla} V(\vec{0}) \cdot \vec{x} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 x_i \frac{\partial^2 V(\vec{0})}{\partial x_i \partial x_j} x_j \quad (3.1.21)$$

(Wobei $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$!)

Aus Symmetriegründen gilt $\vec{\nabla} V(0,0,0) = \vec{0}$.

Für 3.1.20 sind die gemischten Ableitungen $\frac{\partial^2 V(\vec{0})}{\partial x_i \partial x_j}$, $i \neq j$

alle = 0 ;

es folgt also

$$V(x, y, z) \approx V(0,0,0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} V(\vec{0}) x_i^2 \quad (3.1.22)$$

3.1.20, 3.1.22 und Vergleich mit 3.1.1 führen schliesslich auf

$$\alpha = 8 \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n} (2m+1)}{(2n+1) \cosh(k_{mn} \pi/2)} \quad (3.1.23)$$

$$\lambda = 8 \frac{a^2}{b^2} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n} (2n+1)}{(2m+1) \cosh(k_{mn} \pi/2)}$$

$$\beta = 8 \frac{a^2}{c^2} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n} k_{mn}^2}{(2m+1)(2n+1) \cosh(k_{mn} \pi/2)}$$

III.3.2. Resultate

III.3.2.1. Seitenbänder

Fig. III.11. zeigt den ersten Teil des ICR Signals kohärent angeregter N_2^+ Ionen. Die deutliche Amplitudenmodulation ergibt nach Fouriertransformation einen Hauptpeak und zwei Seitenbänder.

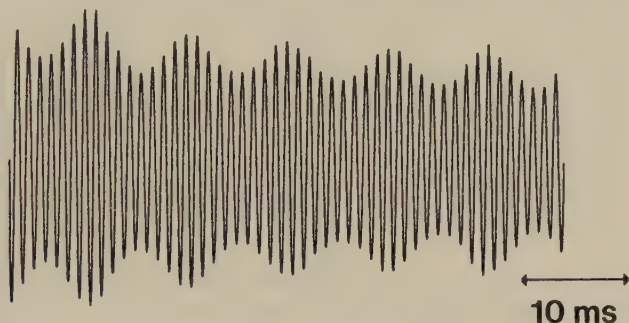


Fig. III.11. Teil eines Transienten (N_2^+ Signal)
Die Amplitudenmodulation ist gut sichtbar.

Der Frequenzabstand zwischen Hauptpeak und Seitenband hängt im m/q -Bereich von 18 bis 170 innerhalb der Messgenauigkeit nicht von der Masse a , was anhand von Gasgemischen experimentell festgestellt wurde. Die Intensität der Seitenbanden ist unter normalen experimentellen Bedingungen kleiner als 5% der Intensität des Hauptpeaks. Das Verhältnis der beiden Intensitäten hängt von der Gesamtzahl der Ionen in der Zelle ab. Fig. III.12 zeigt die Abhängigkeit der Lage von Hauptpeak und Seitenbanden von der Trappingspannung. Der CO^+ Peak ist auf diesen Bildern nicht sichtbar, da er ca. 1 kHz vom N_2^+ Peak entfernt ist. Die Auflösung $m/\Delta m$ beträgt ca. 1.5×10^6 . Fig. III.12 zeigt, dass die Frequenz des rechten Seitenbandes innerhalb der Messgenauigkeit nicht von $(V_T - V_0)$ abhängt.

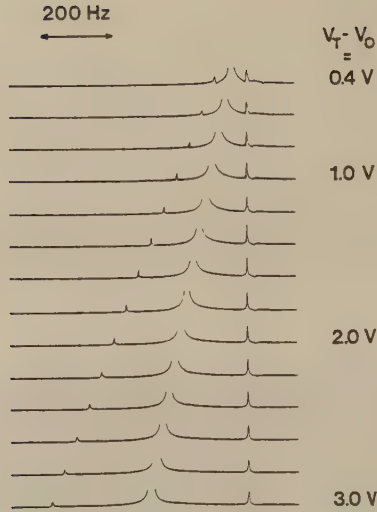


Fig. III.12. Abhängigkeit der Seitenbanden des N_2^+ -Peaks von der Spannung ($V_T - V_0$)

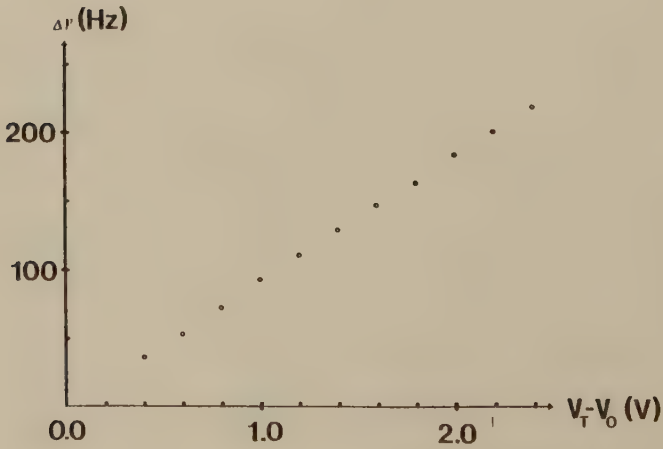


Fig. III.13. Frequenzabstand $\Delta\nu$ zwischen Hauptpeak und Seitenband als Funktion von ($V_T - V_0$)

Um Vergleiche zwischen Theorie und Experiment machen zu können, wurden die Parameter α , β und λ mit einem PASCAL-Programm auf einem ASPECT 2000 Minicomputer berechnet. Für die verwendete Zelle erhält man

$$\alpha = 1.574 \quad \beta = 2.999, \quad \lambda = 1.425.$$

Man kann nun k_{exp} mit k_{theor} vergleichen, welche definiert sind durch

$$k_{\text{exp}} = \Delta V / (V_T - V_0) \quad (3.2.1)$$

$$k_{\text{theor}} = 2(\alpha\lambda)^{1/2} / a^2 B = 88.9 \text{ Hz / V} \quad (3.2.2)$$

Folgende Tabelle 1 zeigt, dass die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gut ist:

Tab. 1: Vergleich von k_{exp} mit k_{theor}

Ion	m/q	k_{exp}	$\frac{k_{\text{exp}} - k_{\text{theor}}}{k_{\text{theor}}} \times 100\%$
H_2O^+	18	90.4	+1.7
N_2^+	28	88.8	-0.1
C_2Cl_4^+	166	89.4	+0.7

III.3.2.2. Exakte Massenbestimmung

Um die Masse aus der ICR Frequenz nach 3.1.19 exakt zu berechnen, muss das Magnetfeld in der ICR-Zelle genau bekannt sein. Das Magnetfeld wurde mit Hilfe einer kleinen Kernresonanzsonde bestimmt. Nach Anbringen verschiedener Korrekturen, wie sie von Pendleburg [29] angegeben werden, ergab sich

$$B = 4.695957 \text{ T.} \quad (3.2.3)$$

Die mit 3.1.19 und 3.2.3 ermittelten Massen im Bereich $m/q = 18$ bis 170 werden in der nachfolgenden Tabelle 2 mit Literaturwerten verglichen.

Tab. 2: Vergleich von Literaturwerten mit experimentellen Werten

Lit.wert (amu)	Exp. Masse (amu) (3.1.19)	Fehler (ppm)	Exp. Masse (amu) (Parametrisiert)	Fehler (ppm)
18.01002	18.01113	-61.5	18.01003	-0.7
20.00560	28.00734	-61.9	28.00562	-0.6
46.96831	46.97127	-62.9	46.96834	-0.6
48.96535	48.96836	-61.4	48.96530	1.0
81.93716	81.94254	-65.6	81.93728	-1.4
83.93421	83.93959	-64.1	83.93419	0.2
93.93716	93.94319	-64.2	93.93711	0.6
95.93421	95.94023	-62.8	95.93401	2.1
97.93125	97.93799	-68.9	97.93162	-3.8
128.90602	128.91446	-65.5	128.90587	1.2
130.90306	130.91166	-65.7	130.90293	1.0
132.90010	132.90928	-69.1	132.90039	-2.2
163.87487	163.88558	-65.3	163.87436	3.1
165.87191	165.88300	-66.8	165.87162	1.8
167.86896	167.88084	-70.8	167.86930	-2.1
169.86600	169.87807	-71.0	169.86638	-2.2

Den Literaturwert erhält man durch addieren der Atommassen und subtrahieren einer Elektronenmasse (positive Ionen!). Die Differenz zwischen den beiden Werten ist in der 3. Kolonne eingetragen. Man sieht, dass die experimentellen Massen alle zu gross sind, der Fehler beträgt 60 ppm am unteren und 70 ppm am oberen Ende des Massenbereichs. Dieser systematische Fehler kann eliminiert werden, wenn B und ω_{cor} (3.1.16) als freie Parameter gewählt werden, welche durch einen Least-square-fit bestimmt werden.

Das Resultat einer solchen Rechnung ist in Kolonne 4 der Tabelle 2 eingetragen. Diese Daten stimmen nun sehr gut überein mit den Literaturwerten. Der mittlere Fehler beträgt nur noch 1.5 ppm, obschon nur eine zweiparametrische Formel verwendet wurde.

Das Experiment wurde einige Tage später wiederholt, um die Stabilität des Geräts zu prüfen. Die beiden Parameter B und ω_{cor} wurden durch das erste Experiment optimiert und dann benutzt, um die Massenwerte des zweiten Experiments zu berechnen. Es zeigt sich, dass die Parameter immer noch gut brauchbar sind, der mittlere Fehler stieg nur auf 2 ppm an. Diese Resultate können mit denen von Ledford et al. [30] verglichen werden, welche eine dreiparametrische Gleichung gebrauchten. Sie erreichten eine Genauigkeit von 3 ppm über den schmalen Massenbereich von $m/q = 117$ bis $m/q = 123$.

III.3.3. Diskussion

Die in 3.1 beschriebene Rechnung geht von einigen Vereinfachungen aus, deren Einfluss auf das Resultat zum Teil schwierig abzuschätzen ist. Für die Rechnung wurden folgende Annahmen gemacht:

- Es befindet sich nur ein geladenes Teilchen in der Zelle. In der Praxis sind immer viele gleichartig geladene Teilchen in der Zelle, die sich gegenseitig abstossen. Die dadurch verursachten Raumladungseffekte sind experimentell beobachtbar. Sie sind aber im beschriebenen Gerät sehr klein (Größenordnung 1 ppm im untersuchten Massenbereich) und können deshalb meist vernachlässigt werden. Eine exakte Berücksichtigung ist sehr schwierig (n-Körper-Problem!).
- Es finden keine Stöße mit neutralen Teilchen statt. Diese Vereinfachung bewirkt, dass die Rechnung die Dämpfung der Ionenbewegungen nicht wiedergibt. Die Abklingzeiten der Transienten können also wegen dieser Annahme nicht berechnet werden. Nach der Anregung (FT-Betrieb) bewegen sich alle Ionen kohärent auf ihren Bahnen.

Erleidet ein Ion einen Stoss, so ist sein Beitrag zum ICR-Signal verloren, weil seine Bewegung ausser Phase gerät. Somit wird das beobachtete ICR-Signal nur von Ionen erzeugt, die nach der Anregung keinen Stoss erlitten haben.

- Das Empfangssystem beeinflusst die Ionen nicht.
Den sich bewegenden Ionen wird durch das Empfangssystem Energie entzogen. Eine einfache Abschätzung zeigt aber, dass die so entstandene Dämpfung sehr gering ist und für das beschriebene Gerät nicht berücksichtigt werden muss.
- Das Magnetfeld $\vec{B}$ ist homogen und längs der z-Achse gerichtet.
Das Magnetfeld wird in der Praxis natürlich durch viele Effekte gestört (Metallteile wie Vakuumgefäss, ICR-Zelle; durch Ströme erzeugte Magnetfelder, z.B. Filament, Zellenheizung).
Zudem kann die ICR-Zelle etwas "schräg" im Magnetfeld montiert sein (Magnetfeld zeigt nicht längs der durch die ICR-Zelle definierten z-Achse).
- Das elektrische Potential wird durch 3.1.1 beschrieben.
Die Approximation 3.1.1 ist nur in der Nähe des Mittelpunktes der Zelle zulässig. Weiter aussen werden auch Terme höherer Ordnung wichtig, insbesondere treten Terme auf, die zu Kopplungen der Differentialgleichungen 3.1.3 bis 3.1.5 führen.
Störende Einflüsse von nicht ganz ebenen Zellenplatten und Spalten in den Ecken werden von Formel 3.1.1 natürlich auch nicht berücksichtigt.

Trotz all dieser Annahmen liefert die Rechnung Resultate, die in guter Übereinstimmung mit den Experimenten stehen. Die gute Übereinstimmung zwischen k_{exp} und k_{theor} deutet darauf hin, dass die Seitenbänder durch die Driftbewegung verursacht werden. Die Seitenbänder können nichts mit der Trappingschwingung zu tun haben, da ihr Abstand vom Hauptpeak nicht von der Masse abhängt, es gilt aber $\omega_T \propto m^{-1/2}$ (3.1.6).

Die Übereinstimmung der experimentell bestimmten Ionenmassen mit den Literaturwerten ist besser als 71 ppm über den gesamten untersuchten Massenbereich, obschon nur eine sehr einfache Formel verwendet wurde. Der verbleibende Fehler ist offensichtlich grösstenteils systematischer Natur. Um diese Fehlerquelle zu untersuchen, wurden zuerst die während der Rechnung gemachten Entwicklungen kontrolliert. Es stellt sich aber heraus, dass diese Entwicklungen nicht zu wesentlichen Fehlern führen, da die Terme höherer Ordnung für die vorhandene Magnetfeldstärke und den untersuchten Massenbereich extrem klein sind (< 1 ppm). Der grösste Fehler wird aber bei der Bestimmung der Magnetfeldstärke gemacht. Die Messung des Magnetfeldes in der Vakuumkammer ist fehlerhaft, weil die Kernresonanzmessungen nicht unter den genau gleichen Bedingungen gemacht werden konnten wie die ICR Messungen: Der rostfreie Stahlflansch am obersten Ende des Vakuumgefässes musste entfernt werden um die NMR-Probe an den Ort der ICR-Messzelle zu bringen. Eine kleine Änderung des Magnetfeldes kann darum nicht vermieden werden. Zudem ergibt das während der ICR-Messung durch den Filamentstrom erzeugte Magnetfeld eine kleine Störung des homogenen Magnetfeldes in der ICR-Zelle.

Diese beiden Effekte könnten ohne weiteres einen Fehler von 60 ppm ergeben.

Obwohl der Korrekturterm ω_{cor} für Zellen mit nicht quadratischem Querschnitt klein ist, muss er für derart genaue Messungen mitberücksichtigt werden. ω_{cor} ist aber nicht beliebig genau bestimmbar, da einer der Terme von 3.1.16 eine Differenz von zwei fast gleich grossen, fehlerbehafteten Grössen darstellt, so dass ein grosser relativer Fehler für ω_{cor} entstehen kann.

Diese Schwierigkeiten können umgangen werden, wenn B und ω_{cor} als freie Parameter zugelassen werden. Es zeigt sich, dass sich die so gewonnene Formel sehr gut zur exakten Massenbestimmung mit Hilfe von Seitenbändern eignet. Dank des hohen und zeitlich sehr stabilen Magnetfeldes ist der so gewonnene Parametersatz über einen längeren Zeitraum brauchbar.

III.4. Dynamikprobleme

III.4.1. Vergleich mit konventionellem MS

Leider haben ICR-Spektrometer verglichen mit konventionellen Massenspektrometern ein schlechtes Signal zu Rausch-Verhältnis (S/N). Natürlich kann das S/N durch Akkumulieren von Transienten "beliebig" verbessert werden. Ein Scan muss jedoch mehrere Sekunden dauern wenn Hochauflösung bei hohen Massenzahlen erreicht werden soll. Darum sind in der Praxis doch gewisse Grenzen gegeben, wenn die Messzeit nicht übermässig lang werden darf. Mit dem vorliegenden Gerät wird bei typischen Messbedingungen mit einem Scan ein S/N von ca. 120:1 erzielt. Werden noch mehr Ionen erzeugt, treten verzerrte Linien auf, die zudem leicht verschoben sind (Grössenordnung 1Hz). Eine kleine Verbesserung könnte die Verwendung speziell rauscharmer FETs im Vorverstärker bringen. Weiterhin könnte der Vorverstärker gekühlt werden, um dessen Rauschen zu vermindern. Allerdings müsste die Temperatur schon drastisch gesenkt werden, um eine wesentliche Verbesserung zu erzielen. Da die Rauschleistung eines Widerstandes proportional zur Temperatur T ist, würde ein mit flüssigem Helium gekühlter Verstärker eine 8.5 mal kleinere Rauschspannung liefern.

Trotzdem bleibt immer noch ein grosser Vorsprung der konventionellen Geräte, die ein S/N-Verhältnis von $10^6:1$ erreichen können.

III.4.2. Vorversuche zur Ermittlung des erzielbaren Signal zu Rausch Verhältnisses

Experimentell stellt man fest, dass nicht beliebig starke ICR-Signale erzeugt werden können. Wird der Gitterpuls immer länger gemacht, so wird das ICR Signal anfänglich immer grösser. Dann nähert es sich aber einem Maximum und wird schliesslich sogar wieder kleiner (siehe auch [31]). Es tritt also eine eigentliche Sättigung auf. Fig. III.14 zeigt diesen Sachverhalt anhand des N_2^+ Signals. Die Messung wurde bei $p = 9.5 \times 10^{-9}$ mbar durchgeführt.

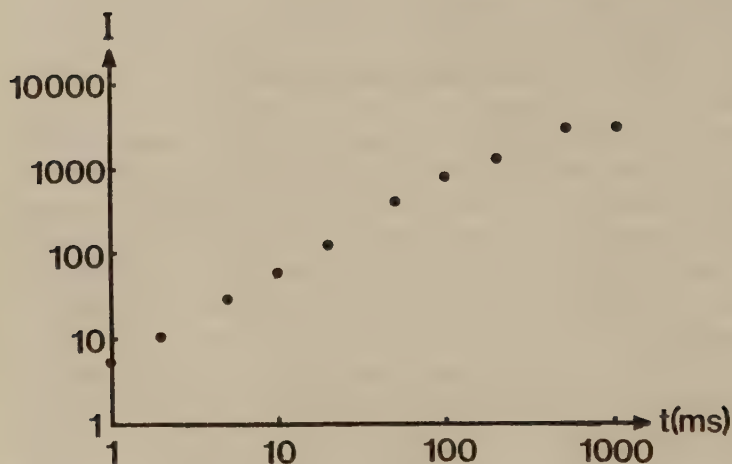


Fig. III.14. Peakhöhe als Funktion der Gitterpulslänge

Die Peakhöhen sind in willkürlichen Einheiten angegeben. Die Signalintensität wächst über 2.5 Dekaden linear an mit der Länge des Gitterpulses. Das schwächste Signal wurde willkürlich so gewählt, dass es mit einem Scan gerade noch sichtbar ist.

Vermutlich wird die Sättigung durch die Raumladung verursacht, welche die elektrischen Felder in der ICR-Zelle stört und zu schnell wachsenden Ionenverlusten führt. Es ist fraglich, ob die Detektion unter solchen Bedingungen überhaupt noch proportional zur Ionenzahl ist. Die ICR-Zelle funktioniert offensichtlich nur bis zu einer ganz bestimmten, maximalen Ionenzahl. Diese Tatsache hat zur Folge, dass die Dynamik der ICR-Geräte eher bescheiden ist verglichen mit konventionell gebauten Massenspektrometern. Da es aber wichtig ist für ein Massenspektrometer, dass es sehr kleine Signale trotz vorhandenen grossen Signalen (GC-MS, LC-MS, Spurenanalyse) sichtbar machen kann, wäre eine derart kleine Dynamik ein schwerwiegender Nachteil gegenüber herkömmlichen Massenspektrometern. Es könnte deshalb für die Brauchbarkeit des FTICR-MS von entscheidender Bedeutung sein, ob dieser schwache Punkt etwas verbessert werden kann.

III.4.3. Verbesserung des S/N für schwache Signale

Für die folgenden Überlegungen soll die Messzelle ein Gas enthalten, welches aus sehr vielen Molekülen der Sorte A vermischt mit wenigen Molekülen der Sorte B besteht. Das Massenspektrometer soll in der Lage sein, die Molekülionen B^+ trotz der grossen Zahl von A^+ -Ionen nachzuweisen.

Bei einem normalen ICR-Experiment gerät die ICR-Zelle wegen der vielen A^+ -Ionen in Sättigung, bevor genügend B^+ -Ionen vorhanden sind, um ein aus dem Rauschen ragendes Signal zu produzieren. Selbstverständlich kann durch Akkumulieren von Transienten das Signal zu Rauschverhältnis verbessert werden. Leider verbessert es sich aber nur mit der Wurzel aus der Anzahl akkumulierter Signale.

Wäre die Zelle in der Lage, mehr Ionen zu fangen als sie zur Messung "gebrauchen" kann, könnten zuerst sehr viele Ionen erzeugt werden. Danach kann man durch besonders intensives Einstrahlen der Resonanzfrequenz ν_A die A^+ -Ionen aus der Zelle entfernen (es handelt sich dabei im Grunde um ein Doppelresonanzexperiment [35]). Damit stünden mehr B^+ -Ionen für die Messung zur Verfügung als bei einem normalen ICR-Experiment.

In der Praxis zeigt sich aber, dass mit dieser Methode nur eine kleine, unbedeutende Verbesserung des S/N Verhältnisses für B^+ Ionen erzielt werden kann.

Dank der hervorragenden Trappingeigenschaften (III.2.) konnte aber eine viel bessere Methode entwickelt werden. Sie besteht darin, nur "interessante" Ionen in der Messzelle zu akkumulieren (SATI = Selective Accumulation of Trapped Ions).

Ein solches Experiment läuft wie folgt ab:

1. Quenchpuls: Die Zelle wird von allen Ionen gesäubert.
2. Gitterpuls: Es werden $n_1(A)$ Ionen der Sorte A^+ und $n_1(B) = \eta n_1(A)$ Ionen der Sorte B^+ gebildet und in der ICR-Zelle gefangen ($\eta \ll 1$).

3. Einstrahlen der Resonanzfrequenz ν_A , so dass die A^+ -Ionen aus der Zelle geworfen werden.
4. Zelle enthält nur noch B^+ -Ionen, ist also praktisch wieder leer!
Durch einen erneuten Gitterpuls werden $n_2(A)$ A^+ -Ionen und $\eta n_2(A)$ B^+ Ionen neu gebildet.
5. Erneutes Entfernen der A^+ -Ionen ergibt nun $\eta (n_1(A) + n_2(A))$ B^+ -Ionen.

Es gilt $n_2(A) \cong n_1(A)$, da nur sehr wenige Ionen B^+ gebildet werden und die Anzahl der B praktisch konstant bleibt. Die Zahl der B^+ -Ionen steigt also anfänglich linear an. Mit der Zeit werden die B^+ -Ionen einen wesentlichen Anteil zur Sättigung der Zelle beitragen, so dass die Zunahme nicht mehr linear ist.

Mehrfaches Wiederholen der Schritte 4, 5 führt zu einem Anwachsen der Zahl der B^+ -Ionen ohne dass eine riesige Anzahl A^+ Ionen mitgespeichert wird. Natürlich lassen sich Ionen mit verschiedenen m/q - Werten aus der Zelle entfernen, indem die zugehörigen Resonanzfrequenzen eingestrahlt werden.

In der Praxis müsste man die Anreicherungsphase nicht einmal in verschiedene Schritte auflösen, wie beschrieben, sondern könnte einfach während eines sehr langen Gitterpulses ständig die unerwünschten Ionen durch Einstrahlen ihrer Resonanzfrequenzen entfernen. Mit der vorliegenden Apparatur kann aber dieses kontinuierliche, an sich optimale Verfahren aus Software-Gründen nicht angewandt werden.

Um SATI-Experimente durchführen zu können, müssen geeignete Pulsfolgen erzeugt werden. Dabei muss der Synthesizer während der Ionenakkumulation auf verschiedene Frequenzen gesetzt werden, um unerwünschte Ionen aus der Zelle zu werfen. Da das NMR-Fourierprogramm diese Möglichkeiten nicht bietet, musste es entsprechend modifiziert werden. Da der Synthesizer zudem im BCD-Code programmiert werden muss, wurde auch ein Unterprogramm angefügt, welches die Umwandlung der Binär- in die BCD-Darstellung vornimmt. Alle zusätzlich eingefügten Befehle können auch in Mikroprogrammen verwendet werden.

III.4.4. Resultate

Um die Nützlichkeit des Verfahrens zu demonstrieren, wurden Messungen an einem sehr schwachen Signal bei $m/q = 43$ durchgeführt. Dieser Peak stammt von einem Fragment-Ion (CH_3CO^+) des Acetonmoleküls (CH_3COCH_3). Aceton wurde zur Reinigung der ICR-Zelle gebraucht.

Der Partialdruck des Acetons kann mit einer einfachen Messung abgeschätzt werden: Man kann den Totaldruck um $\Delta p = 10^{-9}$ mbar erhöhen durch Einlassen einer bekannten Probe, etwa H_2O . Die messbare Änderung ΔI der Signalintensität des H_2O^+ -Peaks ist also auf eine Druckerhöhung von $\Delta p = 10^{-9}$ mbar zurückzuführen. Damit lässt sich der zur Intensität des Aceton-Peaks gehörige Partialdruck ermitteln unter der Voraussetzung, dass beide Moleküle näherungsweise gleichen Ionisationsquerschnitt haben. Der Partialdruck des Acetons beträgt im vorliegenden Fall ungefähr 3×10^{-11} mbar.

Die Abschätzung macht von einigen Vernachlässigungen und Annahmen Gebrauch und liefert somit keine genauen Resultate.

Um die relative Grösse des Acetonpeaks gegenüber den andern Signalen noch kleiner zu machen, wurde zusätzlich Luft bis zu einem Druck von $p = 7 \times 10^{-8}$ mbar eingelassen. Es wurden für Fig. III.15a 461 Scans in 4 Minuten akkumuliert, wobei der Gitterpuls 100 ms lang war. In derselben Zeit von 4 Minuten wurden dann Messungen nach dem SATI Verfahren vorgenommen (Fig. III.15b). Es konnten 42 Scans akkumuliert werden, wobei für jeden Scan 50 Gitterpulse von je 40 ms Dauer ausgeführt wurden. N_2^+ , O_2^+ und H_2O^+ Ionen wurden zwischen den Gitterpulsen und vor der eigentlichen Messung jeweils mit 600 μs langen HF-Frequenzpulsen aus der ICR-Zelle entfernt. Die Ionen mit $m/q = 43$ wurden durch einen 200 μs langen Puls angeregt und danach gemessen.

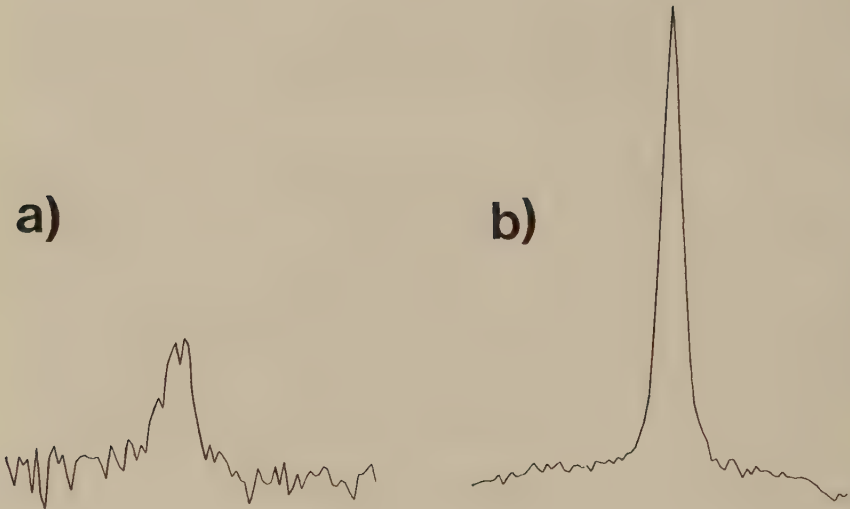


Fig. III.15. Aceton Signal
(a) mit normaler Pulssequenz
(b) mit SATI Verfahren

Die Verbesserung der Empfindlichkeit ist sehr schön sichtbar. In der Praxis stellt sich die Frage, wieviele Gitterpulse welcher Länge man vor einem Scan ausführen soll.

Fig. III.16 zeigt die Abhängigkeit der Signalintensität von der Anzahl wiederholter Gitterpulse für eine bestimmte Gitterpuls-Länge.

Die experimentellen Bedingungen (Totaldruck, Partialdruck des Acetons, usw.) waren dieselben wie für das vorher beschriebene Experiment.

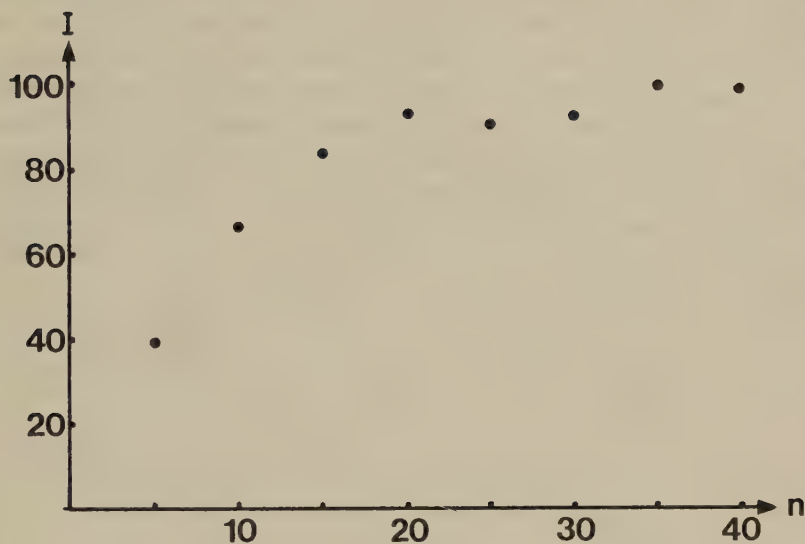


Fig. III.16. Signalintensität als Funktion der Anzahl wiederholter Gitterpulse

Es tritt natürlich auch wieder Sättigung auf wenn die Zahl der Ionen allzu gross wird. Wie man obiger Figur III.16 entnimmt, hat es keinen Sinn, mehr als ungefähr 40 Gitterpulse von 50 ms Länge zu gebrauchen, da das Signal nicht weiter anwächst, wenn noch mehr oder noch längere Gitterpulse angelegt werden. Eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit lässt sich natürlich weiterhin durch das Akkumulieren von Signalen erreichen.

Ein wichtiger Punkt ist die Selektivität des Verfahrens. Es kann vorkommen, dass sich ein interessanter, kleiner Peak in der Nähe eines grossen, uninteressanten Signals (z.B. Lösungsmittel) befindet. Es stellt sich die Frage, ob die uninteressanten Ionen aus der Zelle entfernt werden können, ohne dass die interessanten Signale (mit ähnlichen Zyklotronfrequenzen) auch verschwinden.

Um diese Trennmöglichkeiten zu untersuchen, wurden Messungen am N_2/CO Dublett durchgeführt. CO ist als Untergrund im UHV immer vorhanden, N_2 wurde durch den Gaseinlass bis zu einem Totaldruck von $p = 6 \times 10^{-8}$ mbar eingelassen. Um den CO Peak überhaupt in-
nert nützlicher Frist sichtbar zu machen, musste der Gitterpuls und somit die Ionenzahl sehr gross gemacht werden. Die Seitenban-
den des N_2^+ Peaks sind deshalb besonders intensiv. Fig. III.17 zeigt das auf diese Art gewonnene Spektrum. Das Verhältnis der
beiden Peaks beträgt ca. 130 : 1.

Das S/N für CO wird ca. 4 : 1 für 250 Scans oder (1.8 : 1 für 50 Scans, siehe unten).

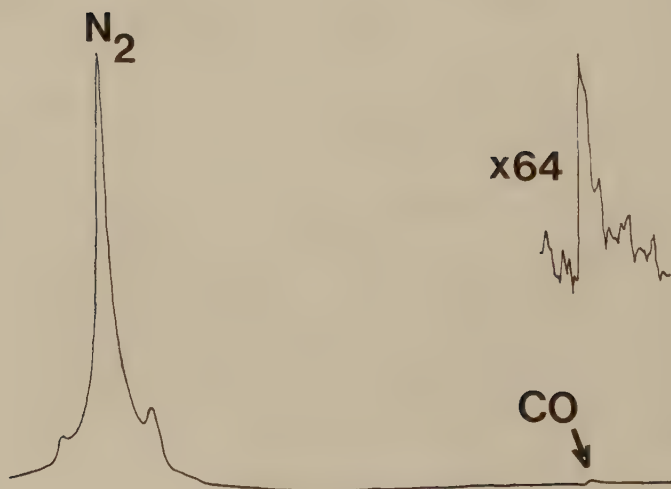


Fig. III.17. N_2/CO Dublett mit normaler Pulssequenz aufgenommen

Unter gleichen experimentellen Bedingungen wurden danach Messungen mit dem SATI Verfahren gemacht (Fig. III.16). Entfernt wurden die H_2O^+ , N_2^+ und die O_2^+ Ionen durch 900 μs lange Pulse. Man sieht dass der N_2 Peak sehr viel kleiner ist als in Fig. III.17, gleichzeitig ist das S/N für CO aber sehr viel besser geworden. Vergleich der beiden Messungen zeigt, dass der N_2^+ -Peak um einen Faktor 150 verkleinert werden konnte, während gleichzeitig der CO^+ Peak um einen Faktor 10 verstärkt wurde (S/N = 18 nach 50 Scans).

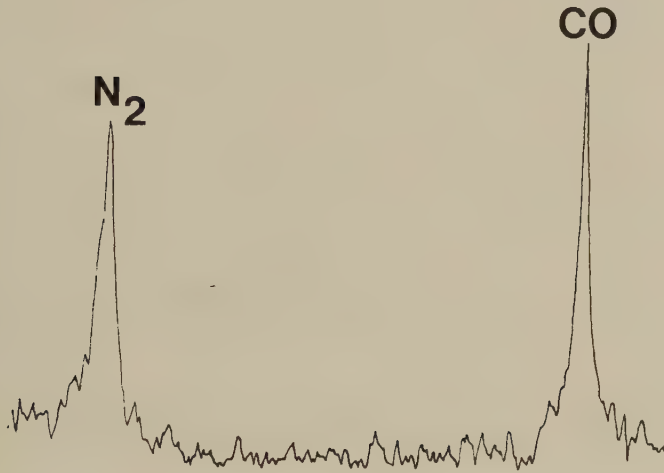


Fig. III.18. N_2/CO Dublett mit SATI-Verfahren aufgenommen

III.4.5. Diskussion

Das in Kapitel III.4.3 beschriebene Verfahren bringt eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung und wurde deshalb zum Patent angemeldet [32]. Signale, welche bei Verwendung der normalen ICR-Pulsfolge erst nach längerem Akkumulieren sichtbar werden, können durch SATI oft mit einem Scan eindeutig erkannt werden. Die Messungen am N_2/CO -Dublett zeigen, dass das Verfahren sehr selektiv arbeiten kann. Die beiden Peaks haben einen Abstand von 0,01 amu. Es gelang zwar nicht, den N_2^+ -Peak vollständig zu unterdrücken (was bei weiter auseinanderliegenden Peaks möglich ist), ohne dass auch das CO^+ -Signal verschwunden wäre. Immerhin lassen sich die CO^+ -Ionen doch deutlich anreichern in der Zelle. Der Gewinn an Signal zu Rauschen beträgt immer noch einen Faktor 10. Gleichzeitig wird natürlich der N_2^+ -Peak stark unterdrückt.

Man kann sich überlegen, ob mit einem elektrischen, frequenzselektiven Filter eine ähnliche Unterdrückung des N_2^+ Signals ohne Beeinflussung des CO^+ Signals möglich wäre. (Die Unterdrückung der Sättigungserscheinungen der Zelle und die Anreicherung des CO^+ Signals wäre so natürlich nicht möglich!).

Der Abstand der beiden Peaks beträgt für das vorliegende Gerät ca. 1 kHz. Ein Filter müsste eine Flankensteilheit von 54000 dB/Oktave haben um obige Forderung zu erfüllen. Ein solches Filter ist natürlich nicht machbar.

Leider ist die Selektivität bei höheren Massen schlechter. So haben zwei Peaks, die 1 kHz voneinander entfernt sind,

bei $m/q = 28$ einen Abstand von 0.01 amu

bei $m/q = 265$ einen Abstand von 1 amu

und bei $m/q = 1000$ einen Abstand von 14 amu.

IV. Zusammenfassende Diskussion, Ausblick

=====

IV.1. Zusammenfassende Diskussion

Die Auflösungstests (III.1) beweisen, dass mit supraleitenden Magneten tatsächlich höhere Auflösungen erzielt werden können als mit konventionellen Eisenmagneten. Es zeigt sich aber, dass vor allem der Druck in der ICR-Zelle die erreichbare Auflösung begrenzt. Bei Masse 18 (H_2O^+ -Ion) konnte bei einem Totaldruck von $p = 8 \times 10^{-11}$ mbar eine Auflösung von $m/\Delta m = 10^8$ erzielt werden (III.1). Um den Druck genügend niedrig zu halten, musste eine Titansublimationspumpe eingesetzt werden. Bei höheren Massen liegen die erreichten Auflösungen tiefer (z.B. $m/\Delta m = 1.5 \times 10^6$ bei $m/q = 166$, II.1.3.1).

Die erzielbaren Trappingzeiten (III.2) sind dank des starken Magnetfeldes sehr lang. Bei genügend tiefen Drucken können Ionen während mehrerer Stunden in der ICR-Zelle gefangen werden. Versuche an negativen Ionen (Cl^-) geben einen Hinweis auf den Bildungsmechanismus für diese Ionen. Vermutlich werden die recht energiereichen Elektronen (20 - 100 eV) durch Stöße so lange abgebremst, bis sie die zur Bildung eines negativen Ions erforderliche, tiefe Energie erreicht haben. Dies erklärt, warum das ICR-Signal als Funktion der Trappingzeit anfänglich etwas ansteigt, bis die Verluste an Ionen überhandzunehmen beginnen.

Die auftretenden Seitenbanden können mit Hilfe einer einfachen Theorie erklärt werden (III.3.1). Obwohl die Rechnung von einigen Vereinfachungen Gebrauch macht (Diskussion III.3.3), besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Seitenbanden werden durch eine langsame Drehung der Ionenwolke verursacht, welche zu einer Amplitudenmodulation des Zyklotronsignals in den Empfängerplatten führt. Es stellt sich zudem heraus, dass die Frequenz des Seitenbandes bei höherer Frequenz als der Hauptpeak für Zellen, welche in x- und y-Richtung dieselben Abmessungen haben, gleich der Zyklotronfrequenz ist und somit nur von der Magnetfeldstärke, der Ladung und der Masse des Teilchens abhängt.

Damit ist die Möglichkeit einer besonders einfachen und stabilen Frequenz zu Massenkonversion gegeben. Um die Güte der Massenbestimmung mit Hilfe eines Seitenbandes zu prüfen, wurden Messungen im Bereich von $m/q = 18$ bis 170 durchgeführt. Es stellt sich heraus, dass in diesem Massenbereich mit einer zweiparametrischen Formel ein mittlerer Fehler von 1.5 ppm erzielt werden kann. Wiederholung der Messung nach einigen Tagen ergab einen mittleren Fehler von 2 ppm, wobei wieder die im ersten Experiment bestimmten Parameter zur Massenbestimmung gebraucht wurden.

Dank der guten Trapping-Eigenschaften dieses Spektrometers konnte ein Verfahren gefunden werden, welches die Nachweisempfindlichkeit des Geräts für schwache Signale bei gleichzeitig vorhandenen starken Signalen verbessert (III.4.3). Die Verbesserung kommt dadurch zustande, dass die Sättigung der ICR-Messzelle durch zahlreiche, uninteressante Ionen verhindert wird, indem diese Ionen durch Einstrahlen derer Resonanzfrequenzen während der Ionenerzeugung aus der Zelle entfernt werden. Somit kann der Gitterpuls viel länger gemacht werden als bei normalen ICR-Experimenten. Es tritt eine starke Anreicherung der schwachen Signale auf (III.4.4).

IV.2. Ausblick

Die Verwendung eines Magneten mit vertikaler Bohrung hat sich als unzuweckmässig erwiesen. Um das Vakuumsystem auszuheizen musste nämlich der Magnet mit Hilfe eines Krans vom Vakuumsystem abgehoben werden. Da Kryomagneten bei zu starker Erschütterung ihre Supraleitfähigkeit einbüßen können, ist jede solche Operation mit gewissen Risiken verbunden. Da jedoch die Dewartechnik in der Zwischenzeit ebenfalls Fortschritte gemacht hat, stehen mittlerweile auch Magnete mit horizontaler Bohrung zur Verfügung.

Um Proben mit tiefen Dampfdrücken (d.h. in der Regel mit höheren Molekulargewichten) zu messen, sollte ein Festkörpereinlass vorhanden sein.

Es wurde deshalb ein zweites ICR-Spektrometer aufgebaut, welches einen horizontalen Magneten und einen Festkörpereinlass besitzt. Damit können Proben direkt ins UHV eingeschleust werden.

Da mit Hilfe der ICR-Technik sehr kleine Dampfdrucke nachgewiesen werden können, besteht die Möglichkeit, Substanzen mit kleinen Dampfdrücken zu messen, ohne dass die Probe stark erhitzt werden muss und sich dabei möglicherweise zersetzt. Solche Moleküle müssen natürlich auch mit sanften Ionisierungstechniken behandelt werden, wenn der Molekülpeak sichtbar gemacht werden soll. Für die ICR-Technik steht bis anhin nur die chemische Ionisation zur Verfügung.

Es wäre zu prüfen, ob sich nicht andere sanfte Ionisierungsarten mit der ICR-Methode verbinden lassen.

Interessant wäre sicher auch die Kopplung mit einem Gas-Chromatographen, wie dies in der Literatur bereits beschrieben ist [4]. Wegen des hohen Gasanfalls dürfte es aber schwierig sein, den Druck im Vakuumsystem so niedrig zu halten, dass noch echte Hochauflösung möglich ist. Zudem macht die schlechte geometrische Zugänglichkeit der ICR-Zelle in einem supraleitenden Magneten besondere Schwierigkeiten bei der Konstruktion des GC-ICR Interfaces.

Publikations Liste

1. T.A. Lehman and M.M. Bursey, Ion Cyclotron Spectrometry, John Wiley & Sons, New York 1976
2. R.T. McIver, Jr., Sci. Am. 243, 186 (1980)
3. K.-P. Wanczek, Dyn. Mass. Spectrom., 1981, Vol. 6, p. 14, Eds. D. Pice, J.F.J. Todd, Heyden and Son, London
4. Ch. L. Wilkins, M.L. Gross, Anal. Chem., Vol. 53, No. 14, 1981
5. H. Sommer, H.A. Thomas and J.A. Hipple, Phys. Rev. 76, 1877 (1949)
6. H. Sommer, H.A. Thomas and J.A. Hipple, Phys. Rev. 82, 697 (1951)
7. D. Wobschall, Rev. Sci. Instrum. 36, 466 (1965)
8. J.D. Baldeschwieler, Science 159, 263 (1968)
9. J.L. Beauchamp, L.R. Anders und J.D. Baldeschwieler, J. Am. Chem. Soc. 89, 4569 (1967)
10. R.T. McIver, Jr., Rev. Sci. Instrum. 41, 555 (1970)
R.T. McIver, Jr., Rev. Sci. Instrum. 44, 1071 (1973)
R.T. McIver, Jr., Rev. Sci. Instrum. 48, 78 (1977)
11. E. Fischer, Z. Phys. 156, 1 (1959)
12. G. Gräff und E. Klempt, Z. Naturforsch. 22a, 1960-1962 (1967)
13. M.B. Comisarow, A.G. Marshall, Chem. Phys. Lett. 25, 282 (1974)

14. R.L. Hunter and R.T. McIver, Jr., Am. Lab. 9, 13 (1977)
15. M.B. Comisarow, Ion Cyclotron Resonance Spectrometry,
Eds. H. Hartmann and K.-P. Wanczek, Springer Verlag,
Heidelberg, 1978
16. D.C. Champeney, Fourier Transforms and Their Physical
Applications, Academic Press, London, 1973
17. G. Parisod, T. Gäumann, Chimia 34, 271 (1980)
18. M.B. Comisarow and A.G. Marshall, J. Chem. Phys., 64, 110
(1976)
19. Fischer Kolleg Physik, W. Jung, Herausg., Fischer Verlag,
Frankfurt 1973
20. R.T. McIver, Jr., Rev. Sci. Instrum. 49, 111 (1978)
21. H.S.W. Massey, Negative Ions, Cambridge Univ. Press,
Cambridge, 1976
22. E. Illenberger, H.-U. Scheunemann and H. Baumgärtel, Chem.
Phys. 37, 21 (1979)
23. S.H. Lee, K.-P. Wanczek and H. Hartmann, Advan. Mass
Spectrom. 8, 1645 (1980)
24. S.H. Lee, Dissertation, Frankfurt (1980)
25. M. Riggin, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 22, 35
(1976)
26. H.G. Dehmelt and F.L. Walls, Phys. Rev. Letters 21, 127
(1968)
27. T.E. Sharp, J.R. Eyler and E. Li, Intern. J. Mass Spectrom.
Ion Phys. 9, 421 (1972)

28. K. Hepp, Mechanikvorlesung, ETH Zürich (1974/75)
29. J.M. Pendleburg, Rev. Sci. Instr. 50, 535 (1979)
30. E.T. Ledford, S. Ghaderi, R.L. White, R.B. Spencer, P.S. Kulkarni, C.L. Wilkins and M.L. Gross, Anal. Chem. 52, 463 (1980)
31. R.T. McIver, Jr., E.D. Ledford, Jr. and R.L. Hunter, J. Chem. Phys. 72, 2535, (1980)
32. Deutsche Patentanmeldung P 31 24 465.3, 1981.
33. M. Allemann, Hp. Kellerhals and K.-P. Wanczek, Chem. Phys. Lett. 75, 328 (1980)
34. M. Allemann, Hp. Kellerhals and K.-P. Wanczek, Chem. Phys. Lett. 84, 547 (1981)
35. M.B. Comisarow, Valerio Grassi, Gérald Parisod, Chem. Phys. Lett. 57, 413 (1978)

